《环境监测》知识点整理(一)

来自 Xzonn 的小站 更新于 2020-02-14 13:27 · 渲染于 2021-01-11 14:44



目录

1 水体金属监测	1	2.1 有机物综合指标 (
1.1 标准方法选择	1	2.1.1 化学需氧量 COD _{Cr}
1.2 水样采集、保存与预处理	1	2.1.2 高锰酸盐指数 COD _{Mn}
1.2.1 水和废水	1	2.1.2 尚 恤敗血指数 COD _{Mn}
1.2.2 饮用水	2	2.1.3 总有机碳 TOC
1.3 金属元素分析常用仪器	3	2.1.0 In The Public Too
1.4 质量控制	3	2.2 痕量有机污染物的检测
1.4.1 分析方法适用性检验	3	2.2.1 环境样品前处理
1.4.2 质量控制方法	5	2.2.3 有机物分析的质量控制
2 水体有机物分析	6	

1水体金属监测

1.1 标准方法选择

- 地表水: GB 3838-2002 《地表水环境质量标准》依据地面水水域使用目的和保护目标将其划分为五类。
- 废水: GB 8978-1996《污水综合排放标准》。
- 地下水: GB/T 14848-93《地下水质量标准》, 将地下水质量分为五类。
- 饮用水: GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》。指标: 细菌学指标、有毒有害物质指标、感官性指标。
- 水和废水中金属元素的分析主要依据《水和废水监测分析方法》(第4版)。两类方法.
 - 。 分光光度计、火焰/石墨炉原子吸收、冷原子吸收: 标准方法 (A 类)。
 - 。 原子荧光、ICP-OES、极谱、阳极溶出伏安法等。 成熟的统一方法 (B类)。
- 沉积物.
- 中国目前只有海洋沉积物有标准,淡水沉积物标准还未建立。但在《水和废水监测分析方法》(第4版)中有沉积物(底质)的预处理方法,测定方法和水相同。
- 海洋沉积物中重金属测定方法主要采用分光光度法和原子吸收法 (GB 17378.5-1998)。

1.2 水样采集、保存与预处理

1.2.1 水和废水

- 布点与采样。
 - 。 地表水:
 - 布设原则: 反映区域水环境质量、污染特征,具有可行性和方便性,尽可能以最少的断面获取足够的代表性环境信息。
 - 河流监测断面的布设.

- 背景断面. 设在基本上未受人类活动影响的河段, 用于评价一个完整水系污染程度。
- 对照断面,为了解流入监测河段前的水体水质情况而设置。这种监测断面应设在河流进入城市或工业区以前的地方,避开各种废(污)水流入处和回流处。
- 控制断面:为评价监测河段两岸污染源对水体水质影响而设置。设在排污区(口)下游,废(污)水 与江河水基本混匀处。在流经特殊要求地区(如饮用水保护区)的河段上也应设置控制断面。
- 消减断面: 是指河流受纳废(污)水后,经稀释扩散和自净作用,使污染物浓度显著降低的断面,通常设置在城市或工业区最后一个排污口下游 1500 m 以外的河段上。
- 湖泊、水库监测垂线(或断面)的布设:在湖(库)的不同水域按照水体类别和功能设置,若无明显功能的区别,可用网格法均匀设置。受污染物影响较大的重要湖泊、水库,在污染物主要输送路线上设置控制断面。
- 采样频次与采样时间.
 - 饮用水源地、省(自治区、直辖市)交界断面中需要重点控制的监测断面每月至少采样一次。
 - 国控水系、河流、湖、库上的监测断面,逢单月采样一次,全年六次。
 - 国控监测断面(或垂线)每月采样一次,在每月5日~10日内进行采样。
 - 水系的背景断面每年采样一次。
 - 受潮汐影响的监测断面的采样,分别在大潮期和小潮期进行。每次采集涨、退潮水样分别测定。涨潮水样应在断面处水面涨平时采样,退潮水样应在水面退平时采样。
- 水样的采集和保存。根据监测项目的性质和采样方法的要求,选择适宜的盛水容器和采样器,并清洗干净。材质要求是。化学性能稳定,大小和形状适宜,不吸附预测组分,容易清洗并可反复使用。不同的金属需用不同的容器和洗涤方法。
- 。 底质.
 - 底质采样点位通常为水质采样垂线的正下方,避开河床冲刷、底质沉积不稳定及水草茂盛、表层底质易 受搅动之处。
 - 湖 (库) 底质采样点一般应设在主要河流及污染源排放口与湖 (库) 水混合均匀处。
- 。 污水.
 - 采样点位确定:
 - 第一类污染物采样点位设在车间或车间处理设施的排放口或专门处理此类污染物设施的排口。
 - 第二类污染物采样点位设在排污单位的外排口。
 - 进入集中式污水处理厂和进入城市污水管网的污水采样点位应根据地方环境保护行政主管部门的要求确定。
 - 污水处理设施效率监测采样点设在总排口或单元排口。
 - 采样频次: 监督性监测每年不少于1次,企业自我监测一般每个生产日至少3次。
- 水样保存: HJ493-2009《水质 样品的保存和管理技术规定》。

1.2.2 饮用水

- GB/T 5750.1-2006《生活饮用水标准检验方法 总则》。
- GB/T 5750.2-2006《生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存》。

1.3 金属元素分析常用仪器

• 实验室仪器:

仪器名称	测定性能	检出浓度
火焰原子吸收分光光度计 (F-AAS)	常见重金属都可测 (汞、砷除外)	0.x mg/L
石墨炉原子吸收分光光度计 (G-AAS)	常见重金属都可测 (汞、砷除外)	0.x μg/L
原子荧光分光光度计 (AFS)	可测 Hg, As, Bi, Se, Sb, Te, Ge (Sn, Pb, Cu)	0.00x μg/L
ICP 发射光谱 (ICP-AES)	大多数金属	0.0x mg/L
ICP 质谱 (ICP-MS)	大多数金属	0.x ng/L
冷原子荧光测汞仪	Hg	0.0x μg/L

仪器	基本原理	优缺点
F-	用火焰将样品气化为基态原子, 然后根据被测元素对特定频	操作简单、分析速度快、测定高浓度元素时
AAS	率辐射线的吸收进行分析	干扰小信号稳定
G-	利用石墨管使样品原子化, 然后根据被测元素对特定频率辐	灵敏、准确、选择性好, 但基体干扰严重,
AAS	射线的吸收进行分析	不适合多种元素分析
AFS	通过测量待测元素的原子蒸汽在辐射能激发下所产生荧光的	检出限低于原子吸收, 谱线简单且干扰少,
AFS	发射强度来测定待测元素的一种分析方法。	线性范围较宽, 但应用元素有限
ICP-	高频感应电流产生的高温将反应气加热、电离,利用元素发	灵敏度高,干扰小,线性宽,可同时或顺序
AES	出的特征谱线进行测定	测定多种金属元素
ICP-	利用电感耦合等离子体使样品气化,将待测金属分离出来,	灵敏度高,选择性好,能同时分析多种元
MS	然后进入质谱进行测定	素,但价格昂贵,易受污染

- 在线/现场检测仪. 单一参数、多参数。在线检测仪器、现场快速检测仪器、快速试纸。
 - 。原理包括: 阳极溶出伏安法 (ASV) 、电位溶出分析 (PSA) 、分光光度计比色法、催化极谱法、树脂富集近红外测定、离子选择性电极、生物传感器 (蛋白质、酶)。
 - 。 快速试纸法检测: 具有检测灵敏、价格低廉、操作简单、使用和携带方便等特点, 开始受到国内外学者的 关注。

1.4 质量控制

1.4.1 分析方法适用性检验

- 空白值测定:
 - 。 以实验用水代替样品,其他分析步骤及所加试液与样品测定完全相同的操作过程所测得的值。
 - 。 空白测定方法: 每批做平行双样测定, 分别在一段时间内重复测定一批, 共测定 5~6 批。
- 检出限:
 - 。 定义: 产生一个确证在试样中存在被测组分的分析信号所需要的该组分的最小量或最小浓度。
 - 由于测定中存在误差,测定值的分布有统计性,因此,所谓确证某组分存在也是在统计意义上在一定置信概率下肯定试样中存在该被测组分。

- 国际纯粹和应用化学联合会 (IUPAC) 规定检出限为: 信号为空白测量值 (至少 20 次) 的标准偏差的 3 倍所对应的浓度 (或质量)。即置信度为 99.7 %时被检出的待测物的最小浓度 (或最小量)。
- GB/T 5750.3-2006 中规定检出限为某特定分析方法在给定的置信度(通常为95%)内可从样品中检出待测物质的最小浓度。
- 所谓"检出"是指定性检出,即判定样品中存有浓度高于空白的待测物质。
- 所谓空白溶液是指组成与被测样品基本相同而不含被测组分的溶液。
- 。 检出限的确定.
 - 配制一份浓度为 c,接近于空白值的标准溶液,测量 20 次以上,得到平均信号,求出测量信号的标准偏差 (σ) 。用下式计算出检出限: $C_L = \frac{3\sigma \cdot c}{\bar{X}}$ (国标系数取 4.6)。
 - 对于色谱图或质谱图, 一般可给出 S/N 比。检出限定义为 S/N = 3 (国标为 2) 时, 色谱峰和质谱峰信号 所对应的物质的浓度。
 - 某些分光光度法是以吸光度(扣除空白)为0.010相对应的浓度值为检出限。
 - 离子选择电极法: 当校准曲线的直线部分外延的延长线与同作空白电位平行于浓度轴的直线相交时, 其交点所对应的浓度值为离子选择电极法的检出限。
- 。 影响检出限的因素.
 - 影响检出限的因素很多,如检测器的灵敏度、噪声水平、基体干扰、样品量和浓缩倍数等。
 - 完全依靠增加进样量或增大浓缩倍数来降低检出限的方法是不可取的,应注重提高净化效果或选用灵敏 度更高、选择性更好的检测器。
- 。 环境样品中有机污染物的浓度通常很低,因此需要对实际样品进行预处理。需要区分 "仪器检出限" 和 "方法检出限"。
- 测定下限: 又称检测下限、最低定量限。
 - 。 定义: 在满足分析误差要求的情况下,该分析方法实际可测得的最低浓度(或最小量),表示分析方法定量分析时实际可以测定的极限。
 - IUPAC 规定其定义为: 检测下限为信号空白测量值标准偏差的 10 倍所对应的浓度(或质量)。
 - 最低定量限又可定义为 S/N = 10 时,色谱峰和质谱峰信号所对应的物质的浓度。
 - 分光光度法. 净吸光度 0.02 所对应的含量或质量浓度。
 - 当待测物的含量≥测定下限,才可准确测定,所得分析结果才有可靠性。对于痕量分析,希望检出限和检测下限越小越好。
- 精密度:表示多次测量某一量时,测定值的离散程度。它是衡量测定值重复性的指标。通常用相对标准偏差 (RSD)或变异系数(CV)来表示。
 - 。 分析结果的标准偏差 $\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (c_i \bar{c})^2}$.
 - 。 RSD (或 CV) = $\frac{\sigma}{\bar{c}} \times 100 \%$ 。
 - 。 精密度也是没有系统误差时所能达到的准确度, 在没有系统误差下, 精度越好, 准确度越高。
 - 。 精密度包含了重复性和重现性两层含义。
 - 重复性表示在短期内相同实验条件下(实验室、操作者、仪器型号和试剂批号)对同一样品测定结果间的精密度。又分为批内精密度和批间精密度。

- 重现性指不同实验条件下使用某种分析方法对同一样品各个独立测定值间的精密度(至少3个实验室验证结果的精密度)。
- 平行性指在同一实验室中,当分析人员、分析设备和分析时间都相同时,用同一分析方法对同一样品进 行双份或多份平行样测定结果之间的符合程度。
- 。 精密度与样品中待测物质的浓度水平有关,因此必要时应取两个或两个以上不同浓度水平的样品进行分析 方法精密度的检查。
- 。 精密度可因与测定有关的实验条件的改变而变动。如可能,最好将组成固定的样品分为若干批分散在适当 长的时期内进行分析。
- 。 标准偏差的可靠程度受测量次数的影响, 因此对标准偏差作较好估计时 (如确定某种方法的精密度) 需要足够多的测量次数。
- 。 通常分析标准溶液的办法需要了解方法的精密度,这与分析实际样品的精密度可能存在一定的差异。
- 。 准确度良好的数据必须具有良好的精密度, 精密度差的数据则难以判别其准确程度。
- 准确度:表示测量值接近真实值的程度,用绝对误差或相对误差表示。
 - 。 绝对误差. 测量值 真实值。
 - 。 相对误差: $\frac{c-c_s}{c_s} \times 100\%$.
 - 。 真实值是不可知的,但可以在没有系统误差时,用多次测定的算术平均值来作为真实值。在实际分析中, 往往取国家标准样品或 "管理样" 作为真实值,考察分析方法的准确度。

1.4.2 质量控制方法

- 质量控制图、平行双样、加标回收、标准参考物、不同分析方法对比。
- 平行双样法: $\eta = \frac{|x_1 x_2|}{(x_1 + x_2)/2} \times 100 \%$.
- 加标回收,将标准物质加到样品中,基质组成和样品一致,干扰情况一致。但是加标回收率受加标量大小的影响,因此必须对加标量有一定控制。
 - 。 加标量应尽量与样品中相应待测物质含量相等或相近。
 - 。 样品中待测物质的含量小于测定下限时,按测定下限的量加标。在任何情况下,加标量不得大于样品中相同待测物质含量的 3 倍。
 - 。 加标后的测定值不得超过方法的测定上限, 检测上限指与校正曲线直线部分的变曲点相应的浓度值。
 - 。一个合格的定量分析方法的回收率范围应在 70 %~110 %之间, 平均值在 80 %以上, 对不同浓度水平添加量的回收率有不同的要求。
 - 。 环境样品中痕量有机物的分析过程复杂,影响因素较多,回收率可以低些。但是,回收率偏低会影响灵敏程度,使测定值波动增加。在环境样品中有机物的分析中,一般不要求用回收率对测定值进行校正。
- 标准参考物:是一种或多种经确定了高稳定度的物理、化学和计量学特性,并经正式批准可作为标准使用,以便用来校准测量器具、评价分析方法或给材料赋值的物质或材料。用于评价测量方法和测量结果的准确度。
- 不同分析方法对比:
 - 。可比性不仅要求各实验室之间对同一样品的检测结果应相互可比,也要求每个实验室对同一样品分析结果 应该达到相关项目之间的数据可比,相同项目在没有特殊情况时,历年同期的数据也是可比的。
 - 。 在此基础上, 还应通过标准物质的量值传递与溯源, 以实现国际间、行业间的数据一致、可比, 以及大的

环境区域之间、不同时间之间监测数据的可比。

2 水体有机物分析

2.1 有机物综合指标

2.1.1 化学需氧量 CODCr

- 标准. HJ 828-2017《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》。适用于地表水、生活污水和工业废水。
- 定义: 在一定条件下, 经重铬酸钾氧化处理时, 水样中的溶解性物质和悬浮物所消耗的重铬酸盐相对应的氧的质量浓度, 以 mg/L 表示。
- 它是表示水中还原性物质多少的一个指标。水中还原性物质有。各种有机物、亚硝酸盐、硫化物、亚铁盐等,但主要的是有机物。往往作为衡量水中有机物质含量多少的指标。化学需氧量越大,说明水体受有机物的污染越严重。
- 化学需氧量的测定,随着测定水样中还原性物质以及测定方法的不同,其测定值也有不同。目前应用最普遍的是酸性高锰酸钾氧化法与重铬酸钾氧化法。
 - 。 高锰酸钾 (KMnO₄) 法,氧化率较低,但比较简便。在测定条件下,水中不含氮的有机物质易被高锰酸钾氧化,而含氮的有机物质就比较难分解。适用于测定天然水或含易被氧化的有机物的一般废水.
 - 。 在测定水样中有机物含量相对比较大时,可以采用重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)法,氧化率高,再现性好,适用于测定水样中有机物的总量。适用于测定成分较复杂的有机工业废水。
- 基本原理:水样汇总加入已知过量的重铬酸钾标准溶液,在强酸性溶液介质下以银盐(硫酸银)作为催化剂,经沸腾回流后,以试亚铁灵为指示剂,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定未被还原的重铬酸钾,根据所消耗的重铬酸钾标准溶液量来计算水样化学需氧量。
 - 。 无机还原性物质使测定结果增大, 其需氧量也是 COD_{Cr} 的一部分。
- 方

式: $2 K_2 Cr_2 O_7 + 3 C + 8 H_2 SO_4 \longrightarrow 2 K_2 SO_4 + 2 Cr_2 (SO_4)_3 + 3 CO_2 + 8 H_2 O$, $K_2 Cr_2 O_7 + 6 FeSO_4 + 7 H_2 SO_4 \longrightarrow K_2 SO_4 + 2 Cr_2 (SO_4)_3 + 3 CO_2 + 8 H_2 O$, $K_2 Cr_2 O_7 + 6 FeSO_4 + 7 H_2 SO_4 \longrightarrow K_2 SO_4 + 2 Cr_2 (SO_4)_3 + 3 CO_2 + 8 H_2 O$, $K_2 Cr_2 O_7 + 6 FeSO_4 + 7 H_2 SO_4 \longrightarrow K_2 SO_4 + 2 Cr_2 (SO_4)_3 + 3 CO_2 + 8 H_2 O$, $K_2 Cr_2 O_7 + 6 FeSO_4 + 7 H_2 SO_4 \longrightarrow K_2 SO_4 + 2 Cr_2 (SO_4)_3 + 3 CO_2 + 8 H_2 O$, $K_2 Cr_2 O_7 + 6 FeSO_4 + 7 H_2 SO_4 \longrightarrow K_2 SO_4 + 2 Cr_2 (SO_4)_3 + 3 CO_2 + 8 H_2 O$, $K_2 Cr_2 O_7 + 6 FeSO_4 + 7 H_2 SO_4 \longrightarrow K_2 SO_4 + 2 Cr_2 (SO_4)_3 + 3 CO_2 + 8 H_2 O$, $K_2 Cr_2 O_7 + 6 FeSO_4 + 7 H_2 SO_4 \longrightarrow K_2 SO_4 + 2 Cr_2 (SO_4)_3 + 3 CO_2 + 8 H_2 O$, $K_2 Cr_2 O_7 + 6 FeSO_4 + 7 H_2 SO_4 \longrightarrow K_2 SO_4 + 2 Cr_2 (SO_4)_3 + 3 CO_2 + 8 H_2 O$, $K_2 Cr_2 O_7 + 6 FeSO_4 + 7 H_2 SO_4 \longrightarrow K_2 SO_4 + 2 Cr_2 (SO_4)_3 + 3 CO_2 + 8 H_2 O$, $K_2 Cr_2 O_7 + 6 FeSO_4 + 7 H_2 SO_4 \longrightarrow K_2 SO_4 + 2 Cr_2 (SO_4)_3 + 3 CO_2 + 8 H_2 O$, $K_2 Cr_2 O_7 + 6 FeSO_4 + 7 H_2 SO_4 \longrightarrow K_2 SO_4 + 2 Cr_2 (SO_4)_3 + 3 CO_2 + 8 H_2 O$, $K_2 Cr_2 O_7 + 6 FeSO_4 + 7 H_2 SO_4 \longrightarrow K_2 SO_4 + 2 Cr_2 (SO_4)_3 + 3 CO_2 + 8 H_2 O$, $K_2 Cr_2 O_7 + 6 FeSO_4 + 7 H_2 SO_4 \longrightarrow K_2 Cr_2 O_7 + 6 FeSO_4 + 7 H_2 SO_4 \longrightarrow K_2 Cr_2 O_7 + 6 FeSO_4 + 7 H_2 SO_4 \longrightarrow K_2 Cr_2 O_7 + 6 FeSO_4 + 7 H_2 SO_4 \longrightarrow K_2 Cr_2 O_7 + 6 FeSO_4 + 7 H_2 SO_4 \longrightarrow K_2 Cr_2 O_7 + 6 FeSO_4 + 7 H_2 SO_4 \longrightarrow K_2 Cr_2 O_7 + 6 FeSO_4 + 7 H_2 SO_5 \longrightarrow K_2 Cr_2 O_7 + 6 FeSO_4 + 7 H_2 SO_5 \longrightarrow K_2 Cr_2 O_7 + 6 FeSO_4 + 7 H_2 SO_5 \longrightarrow K_2 Cr_2 O_7 + 6 FeSO_5 \longrightarrow$

- 空白实验:相同步骤以 10 mL 去离子水代替水样。校核实验:用 10 mL 邻苯二甲酸氢钾标准溶液。
- 水样稀释度确定:对于化学需氧量高的水样,可取稀释 10 倍的水样和测定试剂于硬质玻璃试管中,摇匀,加热煮沸数分钟,观察溶液是否呈蓝绿色。如果溶液呈蓝绿色,再适当增大水样稀释梯度,直至溶液不变绿色为止,从而确定待测水样的稀释倍数。
- 结果表示: $\rho = \frac{c(V_0 V_1) \times 8000}{V_2} \times f$, 其中 8000 为 $\frac{1}{4}$ O₂ 的摩尔质量, f 为样品稀释倍数。
- 干扰: 氯离子能被重铬酸钾氧化,并能与硫酸银作用产生沉淀,影响测定结果,故回流前向水样加入硫酸汞,络合氯离子消除干扰。
- 注意事项:
 - 。 每次实验时, 应对硫酸亚铁铵标准滴定溶液进行标定。
 - 。 冷却水用手摸不能有温感, 否则测定结果偏低。

2.1.2 高锰酸盐指数 COD_{Mn}

• 标准: GB 11892-89《水质 高锰酸盐指数的测定》。适用于氯化物质量浓度低于 300 mg/L (以 Cl⁻ 计) 的生活饮用水、水源水和地面水。

• 定义: 在一定条件下,用高锰酸钾氧化水样中的某些有机物及无机还原性物质,由消耗的高锰酸钾量计算相当的氧量。

2.1.3 总有机碳 TOC

- 标准: HJ 501-2009《水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法》。适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水。
- 定义.
 - 。 总有机碳 TOC: 溶解或悬浮在水中有机物的含碳量(以质量浓度表示),是以含碳量表示水体中有机物总量的综合指标。
 - 。 总碳 TC: 水中存在的有机碳、无机碳和元素碳的总含量。
 - 。 无机碳 IC. 水中存在的元素碳、二氧化碳、一氧化碳、碳化物、氰酸盐、氰化物和硫氰酸盐的含碳。
 - 。 可吹扫有机碳 POC. 在本标准规定条件下水中可被吹扫出的有机碳。
 - 。 不可吹扫有机碳 NPOC. 在本标准规定条件下水中不可被吹扫出的有机碳。
- 基本原理.
 - 。 差减法测定总有机碳. 将试样连同净化气体分别导入高温燃烧管和低温反应管中, 经高温燃烧管的试样被高温催化氧化, 其中的有机碳和无机碳均转化为二氧化碳。 经低温反应管的试样被酸化后, 其中的无机碳分解成二氧化碳。可对试样总碳和无机碳进行定量测定。总碳与无机碳的差值, 即为总有机碳。
 - 。 直接法测定总有机碳. 试样经酸化曝气, 其中的无机碳转化为二氧化碳被去除, 再将试样注入高温燃烧管中, 可直接测定总有机碳。由于酸化曝气会损失可吹扫有机碳, 故测得总有机碳值为不可吹扫有机碳。
- 干扰和消除 $_{\cdot}$ SO₄²⁻、CI⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、S²⁻ 对测定有干扰。可用无二氧化碳水稀释水样,至上述共存离子质量浓度低于其干扰允许质量浓度后,再进行分析。
- 总的来看, COD_{Cr} 氧化率可达 90 %, 而 COD_{Mn} 氧化率为 50 %左右。两者均未完全氧化, 因而都只是一个相对参考数据。从数据准确性考虑的话 TOC 更显优越性。

2.2 痕量有机污染物的检测

2.2.1 环境样品前处理

- 前处理的目的:
 - 。 将待测物质从样品基体中分离出来。
 - 。 除去样品中的干扰物质。
 - 。 将待测组分转换为可检测的形式 (衍生化)。
 - 。 达到可检测的浓度范围。
 - 。 溶于可进行分析的介质。
- 在前处理操作时,要特别注意试剂中的不纯物质和溶剂的纯度。剂中的杂质经浓缩后会严重干扰目标化合物的测定,是分析空白值的主要来源。减少前处理过程中的溶剂用量是降低空白值的有效途径。
- 注意前处理方法与下一步及检测器的相互联系,如样品提取后需做硅烷化或乙酰化衍生处理,则不能用醇类等具有活泼氢的溶剂。
- 萃取-浓缩(液-液萃取): 半/难挥发,较高沸点。
 - 。 原理: 不同溶剂的分配系数不同。
 - 。 影响因素:

- 萃取剂的选择: 相似相溶原理, 主要取决于物质的亲水性和疏水性。
- 萃取次数: 少量多次, 3~5次为宜。
- 。 萃取液净化: 废水水样组成复杂, 当对其中的某种或某类物质进行分析时, 存在的干扰往往不能通过简单的萃取消除, 从而影响后续色谱的分离和检测, 所以有必要对萃取后的有机溶剂进行必要的净化处理。
- 。不足: 费时, 劳动强度大, 难以实现自动化, 精密度差, 有毒有害溶剂。
- 固相萃取 (SPE) . 新兴技术。
 - 。 原理: 固相对分析物的吸附力大于样品母液, 当样品通过 SPE 柱时, 分析物被吸附在固体表面, 其他组分则随样品母液通过柱子, 最后用适当的溶剂将分析物脱下来。
 - 。 影响因素:
 - 吸附剂: 吸附力高, 纯度高, 吸附过程可逆, 化学稳定, 与样品溶液有好的界面接触。
 - 流动相: 淋洗溶剂的强度介于上样 / 洗脱溶剂强度。洗脱溶剂的强度应足够大。
 - 。 优点: 回收率高, 溶剂量少, 无相分离, 操作简单, 易自动化。
 - 。 缺点. 复杂样品受限, 萃取柱容易堵塞, 固定相纯度不够, 选择性差。
- 固相微萃取 (SPME):
 - 。原理:有机物与溶剂之间"相似相溶",利用石英纤维表面的色谱固定相对分析组分的吸附作用,将组分从试样基质中萃取出来,并且逐渐富集,完成试样前处理过程。在进样过程中,利用气相色谱进样器的高温,或者液相色谱的流动相将吸附的组分从吸附的固定相中解吸下来,由色谱进行分析。
 - 。 影响因素: 选择石英纤维上的涂层(吸附剂), 要使目标化合物能吸附在涂层上, 而干扰化合物和溶剂不吸附。
 - 。 优点: 操作方便, 节约时间, 萃取头可反复使用, 无需溶剂和注射器, 可以随身携带。
- 吹扫-捕集.
 - 。 基本原理: 用流动的气体将样品中的挥发性成分吹扫出来,再用一个捕集器将吹扫出来的物质吸附,然后 经热解吸将样品送入 GC 进行分析。
 - 。 影响因素: 温度, 吹扫气速, 吹扫时间。
 - 。 优点: 无需有机溶剂, 取样量少, 受基体干扰少, 在线检测, 商品化。
 - 。 缺点, 处理的样品有限, 吹扫易产生气泡, 受水蒸汽影响。
- 顶空进样:
 - 。基本原理: 将待测样品置入一密闭的容器中,通过加热升温使挥发性组分从样品基体中挥发出来,在气液(或气固)两相中达到平衡,直接抽取顶部气体进行色谱分析,从而检验样品中挥发性组分的成分和含量。
 - 。 优点. 免除冗长繁琐的样品前处理过程, 避免有机溶剂对分析造成的干扰、减少对色谱柱及进样口的污染。

2.2.3 有机物分析的质量控制

- 线性范围:
 - 。 定义: 待测物浓度与仪器的检测信号 (如峰面积) 呈线性关系并能满足定量 (精密度和准确度) 要求的浓度范围。
 - 。 线性范围通常在建立标准曲线时确定,采用直线回归的方法进行计算和描述。
 - 。浓度与仪器相应信号线性相关也是准确定量的重要条件,一般要求相关系数控制在0.99以上。

- 最佳测定范围 (有效测定范围):
 - 。 定义: 在限定误差能满足预定要求的前提下,特定方法的测定下限至测定上限之间的浓度范围。在此范围内能够准确地定量测定待测物质的浓度或量。
 - 。 最佳测定范围应小于方法的适用范围。对测量结果的精密度要求越高,相应的最佳测定范围越小。

• 选择性:

- 。 定义. 样品基体中有其他组分共存时分析方法对待测物的分辨能力,表示分析方法抗干扰的能力。
- 。 对于内标法, 要求待测物和内标物保留值附近不得出现干扰峰。
- 。 可以选用选择性的检测器 (如 ECD、NPD 等) 和加强样品前处理等方式提高分析方法的选择性。

• 监测数据的五性:

- 。 代表性: 具有代表性的时间、地点, 并按规定的采样要求采集有效样品。
- 。 准确性: 一般以准确度来表征。准确度评价方法: 标准样品分析、回收率测定。
- 。 精密性. 精密性和准确性是监测分析结果的固有属性, 必须按照所用方法的特性使之正确实现。
- 。 可比性: 不同测定方法测量同一水样的某污染物时, 所得出结果的吻合程度。
- 。 完整性: 工作总体规划的切实完成, 即保证按预期计划取得有系统性和连续性的有效样品, 而且无缺漏地 获得这些样品的监测结果及有关信息。

